

络合剂对 ZnO 薄膜的结构及其光催化性能的影响*

林 微, 赵莲花

(延边大学理学院化学系, 吉林 延吉 133002)

摘 要: 采用溶胶-凝胶技术, 以醋酸锌为前驱体, 分别以乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺为络合剂, 在玻璃载玻片上制备了 ZnO 薄膜。利用 X 射线衍射 (XRD)、原子力显微镜 (AFM)、紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等技术研究了以不同络合剂制备的 ZnO 薄膜的结构、表面形貌和光吸收性能以及表面化学态。以浸渍在 ZnO 薄膜表面的亚甲基蓝为目标降解物评价薄膜的光催化活性。结果表明, 乙醇胺为络合剂制备的 ZnO 薄膜具有良好的 *c* 轴择优取向, 主要是由较小的晶粒扩散距离所致; 以二乙醇胺为络合剂制备的 ZnO 薄膜显示较高的光催化活性, 可能是由相对较好的光吸收性能以及较多的氧缺陷所致。

关键词: ZnO 薄膜; 络合剂; 光催化; 光致发光

中图分类号: O643 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2010) 05-0077-06

Effect of Complexants on the Microstructure and Photocatalytic Activity of ZnO Thin Films

LIN Wei, ZHAO Lianhua

(Department of Chemistry, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: Zinc acetate as precursor, a series of ZnO films were deposited on glass slide using sol-gel technique by altering the complexants (monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine). The phase composition, surface morphology, optical absorption property, surface chemical state, et al. was characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscope (AFM), UV-Vis absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photoluminescence (PL). The degradation of methylene blue impregnated on ZnO films were used to evaluate the photocatalytic activity of the three kinds of catalyst. The results showed that ZnO thin films prepared with monoethanolamine showed excellent *c*-axis orientation, the main reason was considered as the shorter grain diffusion length. The higher photocatalytic activity of ZnO films prepared with diethanolamine caused by relatively better optical absorption property and many oxygen defects.

Key words: ZnO thin films; complexant; photocatalysis; photoluminescence

氧化锌 (ZnO) 作为一种宽禁带 (3.37 eV) 半导体材料, 近 10 年来已成为纳米材料领域的一个持续的研究热点。ZnO 类似于 TiO₂, 具有较强的光催化活性, 较高的化学稳定性, 且价廉易得^[1]。在降解水溶液中活性蓝 19 等染料以及氧化原儿茶酸等方面表现出比 TiO₂ 更好的光催化活性^[1-2]。

ZnO 粉末悬浮在溶液中, 光催化分解苯酚、甲基橙等环境污染物显示出较强的催化活性^[3-5]。但粉末催化剂存在易失活、易团聚和难回收等缺点, 因而限制了它的实际应用。所以纳米晶 ZnO 固载化技术的研究成为光催化发展的一个重要方面。而以玻璃为载体的 ZnO 具有透光性良好、便于设计成

* 收稿日期: 2010-03-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20563004)

作者简介: 林微 (1985 年生), 女, 硕士研究生; 通讯作者: 赵莲花; E-mail: zhaolh03@yahoo.com.cn

各种形状、廉价易得等优点,引起了研究者的重视。近年,国内外学者对 ZnO 薄膜的结构及其光催化性能进行了一些研究^[2,6-9]。

研究者们利用各种方法和技术,如磁控溅射法、电化学沉积法、化学气相沉积法和溶胶-凝胶法等技术制备了 ZnO 薄膜^[6,8-13]。其中,溶胶-凝胶法反应温度低、设备简单、成本低,而且得到的薄膜纳米颗粒分散性好、粒径小、尺寸分布窄、颗粒形状均匀,使得纳米 ZnO 薄膜更有利于光催化领域的应用^[11]。

而纳米 ZnO 薄膜的性能与其结构密切相关。有几种因素如煅烧温度^[2,11]、薄膜的厚度、煅烧氛围以及制备薄膜的基板等因素对 ZnO 薄膜的结构及其性能有影响^[2,11-14]。除此之外,络合剂对薄膜的结构也有较大的影响^[15-16]。在溶胶-凝胶法中,络合剂作为稳定剂可以延缓水解速度,防止 ZnO 的沉淀生成,可得到均匀的纳米晶 ZnO 薄膜。但是,到目前为止,络合剂对薄膜的结构及其光催化性能影响的报道却较少。

本文采用溶胶-凝胶的浸渍提拉法,分别以乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA) 和三乙醇胺 (TEA) 为络合剂,在玻璃基板上制备 ZnO 薄膜,研究 3 种络合剂对 ZnO 薄膜的结构、光吸收性能、表面形貌和光催化性能的影响。

1 实验

1.1 ZnO 薄膜的制备

取适量的二水合醋酸锌溶解于乙醇中,并加入等摩尔的 MEA 或 DEA 或 TEA。在 60 °C 下充分搅拌 2 h,得到稳定、均匀、清澈透明的无色溶胶溶液。用自制的拉膜仪在溶胶中拉膜,基板为普通载玻片,提拉速度为 0.937 mm · s⁻¹。经 400 °C 预处理 15 min,再提拉薄膜,提拉薄膜与预处理交替进行 5 次,然后在 400 °C 下煅烧 2 h,分别得到 MEA 为络合剂的 ZnO (MEA/ZnO) 薄膜、DEA 为络合剂的 ZnO (DEA/ZnO) 薄膜和 TEA 为络合剂的 ZnO (TEA/ZnO) 薄膜。

1.2 薄膜的表征

用 X 射线衍射仪 (XRD) (日本理学会 Rigaku dmax/III - C) 分析样品的晶相;紫外-可见吸收光谱仪 (UV-Vis) (上海天美 8500) 测定薄膜的光吸收性能;采用原子力显微镜 (AFM) (美国 Veeco DI Multi Mode/Ns - 4) 观察表面的形貌;并利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) (英国, VG ESCALAB MKII) 分析 ZnO 薄膜表面元素组成和原子

化学态;用 HITACHI - 4500 型荧光发光光度计测试样品的室温光致发光光谱 (PL),其激发波长为 325 nm。伍氏黏度计法测定溶胶的黏度,并用扫描电子显微镜 (SEM) 测量薄膜的厚度。

1.3 光催化活性的测定

在 400 °C 下将 ZnO 薄膜热处理 1 h,冷却后把薄膜浸入甲基蓝 (1.0 × 10⁻³ mol/L) 溶液中,浸渍 1 h,取出置于暗处 2 h,待干后用 HF (体积比为 1:1) 处理掉薄膜的一面。用 UV-Vis8500 型紫外-可见分光光度计 (上海天美科学仪器有限公司) 测其吸光度,用 Philips 紫外灯辐照 (光强: 1.2 mW/m²),使吸附在 ZnO 薄膜表面的甲基蓝在气相中光催化分解,每照 30 min 测其吸光度,根据吸光度的变化来评价薄膜的活性^[17]。

2 结果与讨论

2.1 络合剂对 ZnO 薄膜晶体结构的影响

图 1 为在 400 °C 下,用不同络合剂制备的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图。如图 1 所示,以 MEA、DEA 和 TEA 为络合剂制备的 ZnO 薄膜均为六方纤锌矿结构,均存在相对较强的 (002) 衍射峰,说明薄膜具有良好的 c 轴择优取向,但选择的络合剂不同择优取向有差异。为了定量分析络合剂对结构取向的影响,定义 ZnO 在 (002) 织构的取向因子为^[18]

$$f_a^{(002)} = \frac{I^{(002)} / I_0^{(002)}}{\sum_{(hkl)} I^{(hkl)} / I_0^{(hkl)}}$$

其中: $I^{(hkl)}$ 为薄膜 (hkl) 晶面的衍射强度; $I_0^{(hkl)}$ 为标准样品的衍射强度。根据公式计算出 MEA/ZnO、DEA/ZnO 和 TEA/ZnO 薄膜在 (002) 晶面取向因子分别为 78.8%、58.4% 和 24.3%。其中,MEA/ZnO 薄膜表现出良好的 (002) 晶面择优取向,是由于 (002) 面的表面能低,在生长过程中

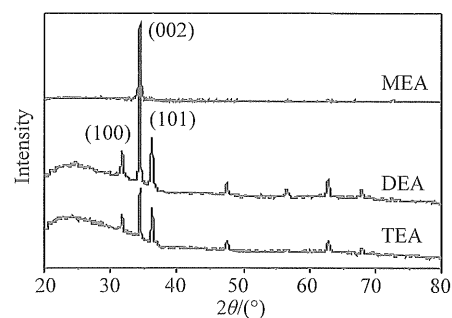


图 1 用不同络合剂制备的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of ZnO films prepared with three kinds of amines

(002) 面的晶粒不断长大, 而在其他晶面的生长受到抑制所致。而 ZnO/DEA 和 ZnO/TEA 薄膜在 (100) 面、(101) 面也有相对明显的生长趋势; TEA 为络合剂时更为突出。其原因可能是与络合剂的蒸发以及中间体的分解和薄膜的成核等过程有关。

在制备 ZnO 薄膜的过程中, 预处理温度将直接影响溶剂的蒸发和中间体的分解, 进而影响 ZnO 的晶体生长。若预处理温度过低, 有机物的蒸发以及 ZnO 的结晶只能在高温退火过程中发生, 就有可能对薄膜晶粒的生长造成影响^[15,19]。络合剂 MEA、DEA 和 TEA 的沸点分别是 170、269 和 360 °C, 本实验采取的预处理及煅烧温度为 400 °C。在 400 °C 下热处理时, 沸点较低的 MEA 络合剂, 在开始结晶之前充分挥发, 使胶粒表面键和络合剂分子基本去除, 对 ZnO 粒子结晶的干扰作用减弱, 使 ZnO 薄膜表现出较强的 *c* 轴择优取向。

另外, 非晶凝胶膜中的 ZnO 成核是扩散控制的过程^[12]。在凝胶的形成过程中, 溶剂的蒸发和胶粒间的平均距离缩短, 致使溶胶向凝胶转化^[17]。当煅烧薄膜时, 胶粒进一步聚合并粗化。与 MEA 相比, DEA、TEA 有较多的乙基醇官能团使其凝胶链较大, 形成更大的孔和网状结构。比较 3 种络合剂的溶胶黏度 (分别为 1.36、1.45、1.95 Pa·s) 依次增大, 溶胶粘度越大, 胶粒间的平均距离增加, 导致胶粒之间有更多的时间进行表面扩散和粗化, 促使晶体沿其他面生长。因此, 与 MEA/ZnO 薄膜相比, DEA/ZnO 和 TEA/ZnO 除了 (002) 面外, 在 (101) 面、(100) 面方向上也有较明显的生长趋势, 使 *c* 轴择优取向生长特性相对减弱。

另外, 根据 Scherrer 公式计算 MEA/ZnO、DEA/ZnO 和 TEA/ZnO 薄膜的平均粒径分别为 30.5、40.3 和 45.4 nm。

2.2 ZnO 薄膜的 AFM 图

图 2 为不同络合剂下制备的相同厚度 (400 nm) 的 ZnO 薄膜的 AFM 图像。如图 2 所示, ZnO 薄膜晶粒大小比较均匀, 表面平整, 垂直衬底表面生长。MEA、DEA 和 TEA 制备的 ZnO 薄膜的表面均方根粗糙度分别为 2.126、23.910 和 21.004 nm。显然, 选择不同的络合剂对薄膜表面粗糙度影响较大。其中, MEA/ZnO 薄膜的粗糙度明显小于 DEA/ZnO 和 TEA/ZnO 薄膜。这是由于 MEA 沸点较低, 在 400 °C 下预处理时, 有机中间体, 几乎全部热分解, 在开始结晶之前充分挥发, 使胶粒表面

键和络合剂分子基本去除。对 ZnO 粒子结晶的干扰作用减弱, 使 ZnO 薄膜表现出较强的 *c* 轴择优取向。可见, 较高的晶面取向, 显示出晶体在单一方向上生长的高度均一, 使其显示较小的粗糙度。

而 DEA/ZnO 和 TEA/ZnO 薄膜, 晶粒之间显示出相对较大的空隙。是由于 DEA 和 TEA 络合剂具有相对较高的沸点, 在 400 °C 下预处理时, 有部分有机中间体热分解, 仍有部分存在于薄膜中。当 400 °C 最终处理, 残余的有机中间体将热分解, 导致薄膜表面较多的空隙。而沸点相对高的 TEA 络合剂制备的薄膜相对 DEA/ZnO 具有更小的粗糙度, 其原因可能是在 400 °C 下预处理时, TEA 大部分仍然残留在胶体中, 即预处理过程只是将凝胶中挥发性有机溶剂蒸发掉, 促使稳定的凝胶结构的形成, 而并不发生结晶过程。一旦 400 °C 最终处理, 凝胶结构即被打断, 因此, 凝胶过程与结晶过程虽有重叠, 但对致密性影响相对不大, 即其空隙率不是很大^[16]。而 DEA 则不同, 其致密化与结晶化过程同时进行, 部分残余的有机中间体, 阻碍了形核过程, 使其得到较大的空隙, 造成相对较大的粗糙度^[16]。

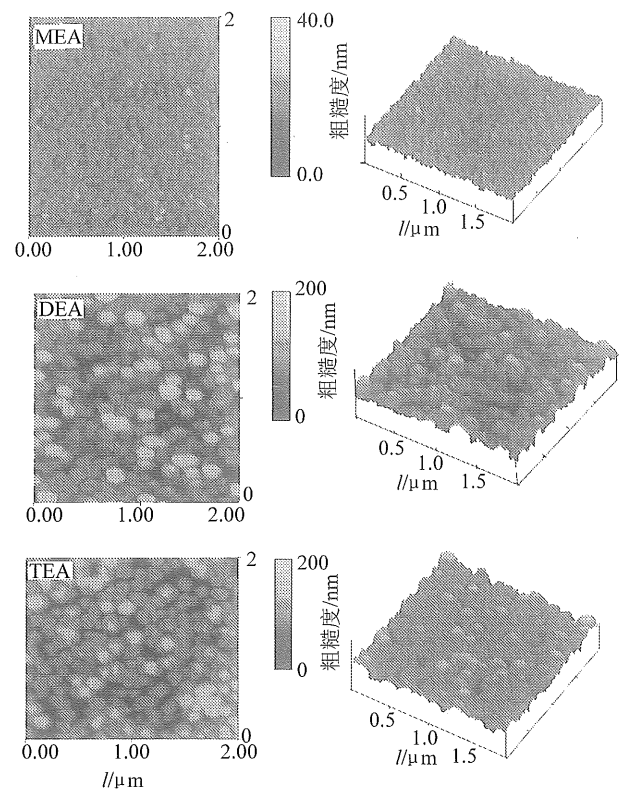


图 2 不同络合剂制备的 ZnO 薄膜的 AFM 图
Fig. 2 AFM morphologies of ZnO films prepared with three kinds of amines

2.3 薄膜的光催化活性

在既无催化剂又无光照、只有催化剂无光照、只有光照无光催化剂时,亚甲基兰发色基团对应的吸收峰无变化,说明亚甲基蓝几乎没有被降解。而在既有催化剂又有光照的条件下,亚甲基蓝吸光度明显的降低,说明发生的是光催化反应。如图 3 所示,随光照时间的增加位于 660 nm 发色基团峰逐渐消失,且 580 nm 处的发色基团吸收峰强度也逐渐降低。选择厚度均为 400 nm 的不同络合剂下制备的 ZnO 薄膜,光催化降解亚甲基兰评价了其光催化活性,结果见图 4。如图 4 所示,选择的络合剂不同,制备的薄膜活性有差异。其中,DEA/ZnO 薄膜光催化活性相对较高,光照 120 min,降解率达 88.6%,TEA/ZnO 薄膜的降解率为 72.2%,MEA/ZnO 薄膜活性相对较差,降解率仅为 43.3%。另外,3 种络合剂制备的薄膜对染料的吸附性能也不同(数据未显示),TEA/ZnO 薄膜吸附性能相对最好,DEA/ZnO 薄膜次之,MEA/ZnO 薄膜吸附染料的最少,可能与薄膜表面粗糙度相关。

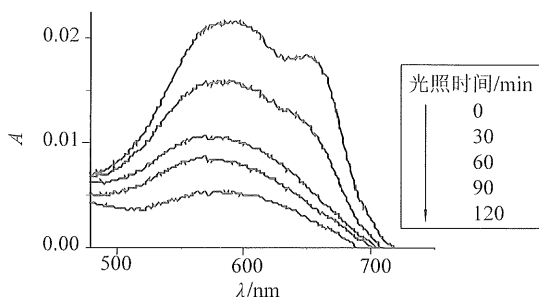


图 3 以二乙醇胺为络合剂制备的 ZnO 薄膜光催化降解亚甲基兰吸光度变化曲线

Fig. 3 UV-vis spectra of methylene blue using diethanolamine prepared ZnO films during the photocatalytic degradation

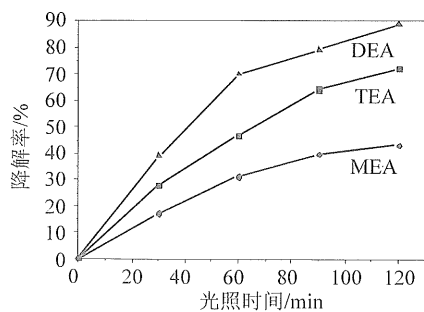


图 4 用不同络合剂制备的 ZnO 薄膜对甲基蓝的光催化活性

Fig. 4 Influence of degradation rate on irradiation time of methylene blue for ZnO films prepared with three kinds of amines

一般地认为,光催化剂的活性与其光吸收性能、结构和表面化学态等因素有关。

2.4 ZnO 薄膜的光吸收性能

图 5 为在 400 °C 下,用不同络合剂制备的相同厚度的 ZnO 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱。如图 5 所示,在紫外光区,不同络合剂制备的 ZnO 薄膜对光的吸收强度不同。其中,DEA/ZnO 薄膜的光吸收性能最好,MEA/ZnO 薄膜次之,TEA/ZnO 薄膜的光吸收性能尽管在接近 400 nm 处较弱一些,但是在短波(300 nm)处与 MEA/ZnO 薄膜相差不大。

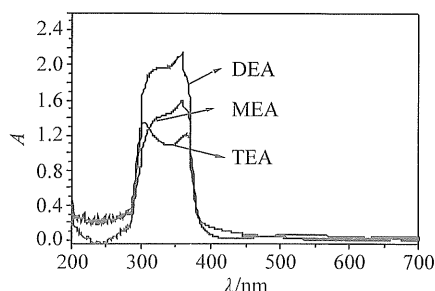


图 5 400 °C 下,以不同络合剂制备的 ZnO 薄膜的 UV-Vis 谱图

Fig. 5 UV-vis spectra of the ZnO films prepared with three kinds of amines annealing at 400 °C

2.5 ZnO 薄膜的 XPS 谱

图 6 分别为不同络合剂制备的 ZnO 薄膜表面上 Zn2p 和 O1s 的 XPS 谱图^[20-21],横轴表示结合能,纵轴表示相对强度。由图 6 可见,Zn2p_{3/2}峰、Zn2p_{1/2}峰尖锐但对称性也有偏离,说明大部分 Zn 处于氧化状态,也有一部分 Zn 可能以原子态 Zn 存在^[21]。ZnO 薄膜表面上 O1s 的峰形较宽,对 O1s 高分辨拟合出 3 个谱峰,分别为晶格氧(Zn-O)、羟基氧(OH)和吸附氧(CO)^[20-21]。对 O1s 的峰进行拟合处理后的 XPS 数据结果显示,DEA/ZnO 和 TEA/ZnO 薄膜表面羟基氧量和吸附氧量之和(30.12%、29.58%)分别高于 MEA/ZnO 薄膜(28.57%)。羟基氧和吸附氧可能成为活性物种,其含量越高,光催化活性越好^[22]。因此,以 DEA、TEA 为络合剂制备的 ZnO 薄膜有较高的光催化活性。另外,比较 3 种络合剂制备的 ZnO 薄膜表面上 O1s 结合能峰位(529 eV 附近)可知,以 DEA 为络合剂制备的 ZnO 薄膜表面上 O1s 结合能峰位(529.88 eV)相对较高,意味着薄膜表面氧空位可能相对较多。

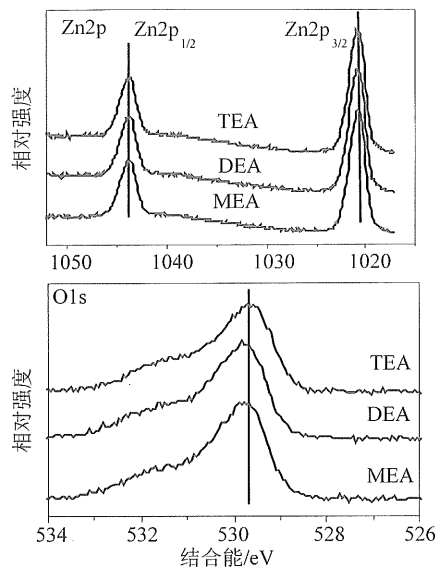


图6 不同络合剂制备的 ZnO 薄膜的 Zn2p、O1s 所对应的 X 光电子能谱峰

Fig. 6 XPS spectra of Zn2p, O1s levels of the ZnO films prepared with three kinds of amines

2.6 ZnO 薄膜的 PL 谱

图7为3种络合剂制备的 ZnO 薄膜的 PL 谱图。由图可知,样品在吸收边附近均有较强的紫外发射峰,在可见光 450~630 nm 区域出现绿-黄光带和 665 nm 处红光发射峰。紫外发射峰是来自自由激子的辐射复合,可见光区的发光带与氧空位和隙间 Zn 离子有关^[23-24]。可见光区 DEA/ZnO 薄膜发射峰最强,其次是 MEA/ZnO 薄膜。表明 DEA/ZnO 薄膜存在较多缺陷,此结果与 XPS 分析结果相一致。另外,以 TEA 为络合剂制备的薄膜在可见光区基本没有吸收,得到纯的紫外发光是否与络合剂有关还需要进一步探讨。

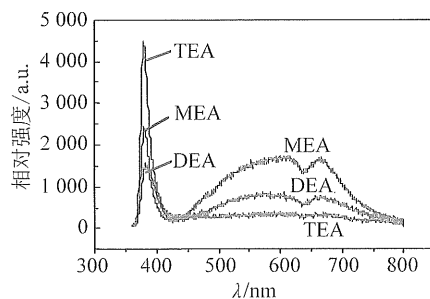


图7 不同络合剂制备的 ZnO 薄膜的 PL 谱
Fig. 7 PL spectra of the ZnO films prepared with three kinds of amines

综上所述,不同络合剂制备的 ZnO 薄膜,晶面结构取向以及其性能差异较大。通过对薄膜性能

的研究发现,以 DEA 制备的 ZnO 薄膜光催化活性最好与其最佳的光吸收性能和较多的缺陷以及较高的活性物种有关。除此之外,ZnO 薄膜的光催化活性还可能与晶面织构有关,如 TiO₂ 不同晶面显示光催化活性和选择性有很大的区别^[25]。但此项还有待于进一步研究。

3 结 论

1) 采用溶胶-凝胶技术,以醋酸锌为前驱体,无水乙醇为溶剂,分别以 MEA、DEA 和 TEA 为络合剂经 400 °C 热处理,在玻璃载玻片上制备了 ZnO 薄膜。选择的络合剂不同,晶面结构择优取向有差异,其中,MEA/ZnO 薄膜表现出良好的 (002) 晶面择优取向,DEA/ZnO 薄膜次之,TEA/ZnO 薄膜则有各相异性。

2) MEA/ZnO、DEA/ZnO 和 TEA/ZnO 薄膜表面均方根粗糙度分别为 2.126、23.910 和 21.004 nm。MEA/ZnO 薄膜为致密的球型,显示较小的粗糙度,与 (002) 面取向性较高相关。

3) 尽管 3 种 ZnO 薄膜平均粒径相差不大,但光催化活性却相差较大。活性顺序为 DEA/ZnO > TEA/ZnO > MEA/ZnO。DEA/ZnO 薄膜最佳的光吸收性能、较多的缺陷以及较高的活性物种(吸附氧、羟基)量成为其光催化性能最佳的主要原因。

4) TEA/ZnO 光催化活性优于 MEA/ZnO 薄膜,与其较大的粗糙度与对反应物的较高的吸附性能以及活性物种量(吸附氧量)等因素有关。

参考文献:

- [1] SAKTHIVL S, NEPPOLIANN B, SHANKAR M V, et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂ [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2003, 77(1): 65-82.
- [2] G. TOORRES DELGADO, ZUNIG ROMERO C I, MAYEN HERNANDEZ S A, et al. Optical and structural properties of the sol-gel-prepared ZnO thin films and their effect on the photocatalytic activity [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2009, 93(1): 55-59.
- [3] LATHASREE S, RAO A N, SIVA-SANKAR B, et al. Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions [J]. J Mol Catal A: Chem, 2004, 223: 101-105.
- [4] WANG C, WANG X, XU B Q, et al. Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts for methyl orange degradation [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2004, 168: 47-52.

- [5] DINDAR B, ICLI S. Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2001, 140: 263 - 268.
- [6] BONAMALI PAL, MAHESHWAR SHARON. Enhanced photocatalytic activity of highly porous ZnO thin films prepared by sol-gel process [J]. *Mater Chem Phys*, 2002, 76: 82 - 87.
- [7] FOUAD O A, ISMAIL A A, ZAKI Z I, et al. Zinc oxide thin films prepared by thermal evaporation deposition and its photocatalytic activity [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, 62(1/2): 144 - 149.
- [8] ZHONG HAI ZHANG, MD FARUK HOSSAIN, TAKUYA ARAKAWA, et al. Facing-targetsputtering deposition of ZnO films with Pt ultra-thin layers for gas-phase photocatalytic application [J]. *J Hazardous Mater*, 2010, 176: 973 - 978.
- [9] YAMAGUCHI Y, YAMAZAKI M, YOSHIHARA S, et al. Photocatalytic ZnO films prepared by anodizing [J]. *J Electroanal Chem*, 1998, 442 (1/2): 1 - 3.
- [10] ATAIEV B M, MAMEDOV V V, MAEV A K O, et al. Epitaxial ZnO films grown by RF-assisted low-temperature CVD method [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2003(6): 535 - 537.
- [11] ZHU M W, XIA J H, HONG R J, et al. Heat-activated structural evolution of sol-gel-derived ZnO thin films [J]. *J Cryst Growth*, 2008, 310(4): 816 - 823.
- [12] MRIDHA S, BASAK D. Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films [J]. *Mater Res Bull*, 2007, 42(5): 875 - 882.
- [13] GHOSH R, MALLIK B, FUJIHARA S, et al. Photoluminescence and photoconductance in annealed ZnO thin films [J]. *Chem Phys Lett*, 2005, 403: 415 - 419.
- [14] GHOSH R, BASAK D, UJIHARA S F. Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films [J]. *J Appl Phys*, 2002, 96: 2689 - 2693.
- [15] 肖宗湖, 张萌. 溶胶-凝胶法制备 c 轴取向生长 ZnO 薄膜 [J]. *功能材料*, 2007, 38 (12): 2015 - 2017.
- [16] 朱明伟, 黄辉, 宫俊, 等. 稳定剂对溶胶凝胶制备的氧化锌薄膜致密度的影响 [J]. *中国表面工程*, 2007, 20(6): 1 - 4.
- [17] MIYAUCHI M, NAKAJIM A, WATANABE T, et al. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide [J]. *Thin Films Chem Mater*, 2002, 14 (6): 2812 - 2816.
- [18] 谷建峰, 付伟佳, 刘明, 等. 电化学沉积高 c 轴取向薄膜及其光学性能分析 [J]. *物理学报*, 2007, 56(10): 5979 - 5985.
- [19] OHYAMA M, KOZUKA H, YOKO T. Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution [J]. *Thin Solid Films*, 1997, 306(1): 78 - 85.
- [20] MD NURUL ISLAM, GHOSH T B, CHOPRA K L, et al. XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 280(1/2): 20 - 25.
- [21] 井立强, 孙晓君, 蔡伟民, 等. Pd/ZnO 和 Ag/ZnO 复合纳米粒子的 SPS 和 XPS 研究 [J]. *物理化学学报*, 2002, 18(8): 754 - 758.
- [22] 吴春华, 赵黔榕, 安鑫南, 等. 纳米氧化锌的制备及催化性能 [J]. *化学通报*, 2005, 68(2): 20 - 26.
- [23] 宋永梁, 季振国, 王全香, 等. 溶胶-凝胶提拉法制备 ZnO 薄膜及其性能研究 [J]. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(2): 9 - 11.
- [24] 吕建国, 叶志镇. ZnO 薄膜的最新研究进展 [J]. *功能材料*, 2002, 33(6): 581 - 583.
- [25] OHNO T, SUKAWA K, MATSUMURA M. Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions [J]. *New J Chem*, 2002, 26 (9): 1167 - 1170.